

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/006406

06. 5. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 7 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 9 3 6 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 2 9 3 6 8 ]

REC'D 01 JUL 2004

WIPO

PCT

出 願 人  
Applicant(s):

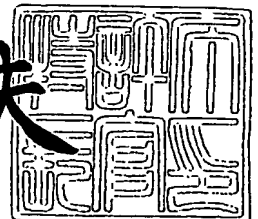
財団法人国際超電導産業技術研究センター  
昭和電線電纜株式会社  
古河電気工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 0 0 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 SW2002155

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特  
許出願

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 12/06

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号  
                                昭和電線電纜株式会社内

    【氏名】 高橋 保夫

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号  
                                昭和電線電纜株式会社内

    【氏名】 青木 裕治

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号  
                                昭和電線電纜株式会社内

    【氏名】 長谷川 隆代

【特許出願人】

    【識別番号】 391004481

    【氏名又は名称】 財団法人国際超電導産業技術研究センター

【特許出願人】

    【識別番号】 000002255

    【氏名又は名称】 昭和電線電纜株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 000005290

    【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077584

【弁理士】

【氏名又は名称】 守谷 一雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100106699

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡部 弘道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014384

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類系酸化物超電導体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Re（Reは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Erのいずれか1種を示す。）から選択されたいずれか1種または2種以上の元素を金属含有量で5～60mol%を添加したセリウム系酸化物層を形成し、この酸化物層上に希土類系酸化物超電導層を形成したことを特徴とする希土類系酸化物超電導体。

【請求項 2】

セリウム系酸化物層中の希土類元素Reの添加量は、金属含有量で20～50mol%であることを特徴とする請求項1記載の希土類系酸化物超電導体。

【請求項 3】

セリウム系酸化物層は、MOD法またはPLD法により形成されることを特徴とする請求項1または2記載の希土類系酸化物超電導体。

【請求項 4】

金属基板は、2軸配向性の金属基板であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか1項記載の希土類系酸化物超電導体。

【請求項 5】

希土類系酸化物超電導層は、セリウム系酸化物層上に直接形成されたことを特徴とする請求項1乃至4いずれか1項記載の希土類系酸化物超電導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類系酸化物超電導体に係り、特に超電導マグネット、超電導ケーブル等の機器への使用に適したテープ状の希土類系酸化物超電導体に関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類123系酸化物超電導体は液体窒素温度における磁場特性が、Bi系超電導

体に比べて優れているため、実用的な高い臨界電流密度 ( $J_c$ ) を維持することが可能であり、この線材の実用化に成功すれば、高温領域での優れた特性に加えて、貴金属である銀を使用しない製法が可能であること及び冷媒に液体窒素を使用することから冷却効率が数十～数百倍に向上するため、経済的に極めて有利である。この結果、従来経済性の面から適用不可能であった機器に対しても超電導線材を利用することが可能となり、超電導機器の用途及び市場が大幅に拡大することが予測される。

#### 【0003】

希土類123系超電導体（特にY-123系超電導体、Y:Ba:Cu=1:2:3のモル比）の結晶系は斜方晶であり、このため、通電特性において材料の特性を発揮させるためには、結晶のCuO面を揃えるだけでなく、面内の結晶方位をも揃えることが要求される。その理由は、僅かな方位のずれが双晶粒界を発生させ、通電特性を低下させることによる。

#### 【0004】

上記のY-123系超電導体の結晶の面内配向性を高め、かつ面内の方位を揃えながら線材化する製法は、薄膜の作製と規を同一にしている。即ち、テープ状金属基板の上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成し、この中間層の結晶格子をテンプレートとして用いることによって、Y-123系超電導体の結晶の面内配向度と方位を向上させることができる。

#### 【0005】

さらに、超電導体の $J_c$ は、中間層の結晶性と表面平滑性に依存しており、下地の状態に応じて敏感にその特性が大きく変化することが判明している。

#### 【0006】

上記のテープ状金属基板の上に面内配向した中間層を形成した2軸配向金属基板の製造技術として、SOE (Surface-Oxidation Epitaxy: 表面酸化エピタキシー) 法、ISD (Inclined substrate deposition) 法、IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法とRABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法が知られており、無配向また配向金属テープ上に面内配向度と方位を向上させた中間層を形成することにより、 $10^6 \text{ A/cm}^2$ を超える $J_c$ を有するY-123系超電導線

材が多く報告されている。

【0007】

この内、IBADやRABiTS法はPLD (Pulse Laser Deposition) 法等の気相法による真空プロセスを使用しており、IBAD法ではハステロイ/YSZ/ $Y_2O_3$ の組み合わせが、一方、RABiTS法ではニッケル/ $CeO_2$ /YSZ/ $CeO_2$ 等の組み合わせが一般的に2軸配向金属基板として用いられており、緻密で平滑な中間層膜を得ることができるという利点を有する（例えば、非特許文献1参照。）。

【0008】

上記の中間層の材料については、種々検討が行なわれており、この中でも $CeO_2$ 中間層はYBCO層（Y-Ba-Cu-O系超電導層）との整合性がよく、かつYBCO層との反応性が小さいため最も優れた中間層の一つとして知られており、数多くの結果が報告されている。

【0009】

【非特許文献1】

A.Goyal et al., Physica C, 357-360 (2001) 903.

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、金属基板上にYBCO層を形成する場合、中間層として $CeO_2$ は優れた性質を有するが、 $CeO_2$ 膜は金属基板との熱膨張の相違等によりクラックが発生し易く厚膜化できないため、上述のRABiTS法のようにYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）等の中間層をさらに施し、この上にYBCO層を形成する必要がある。

【0011】

本発明は、上記の難点を解決するためになされたもので、クラックの発生を防止し、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に形成することによって、この中間層上に超電導特性に優れた希土類系酸化物超電導層を形成した希土類系酸化物超電導体を提供することをその目的とする。

【0012】

**【課題を解決するための手段】**

以上の問題を解決するために、本発明の希土類系酸化物超電導体は、金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Re (Reは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Ho、Tm、Dy、La、Erのいずれか1種を示す。) から選択されたいずれか1種または2種以上の元素を添加したセリウム系酸化物層を形成し、この酸化物層上に希土類系酸化物超電導層を形成するようにしたものである。

**【0013】**

上記のセリウム系酸化物層に添加される希土類元素Reは、金属含有量で5～60mol%添加される。Re量が5mol%未満ではクラック発生の防止効果が小さく、60mol%以上ではYBCO及び金属基板との反応性が高くなるため、中間層としての効果が小さくなるためである。特に、希土類元素Reの添加量が金属含有量で20～50mol%であることが好ましい。

**【0014】****【発明の実施の形態】**

本発明の希土類系酸化物超電導体においては、金属基板の表面上に、セリウムに希土類元素Reを添加したセリウム系酸化物層を形成し、この酸化物層上に希土類系酸化物超電導層が形成されるが、このセリウム系酸化物層には、超電導体と反応性が小さく、結晶格子間隔の差の割合(ミスフィット)が小さいこと、さらに下地の全金属元素の拡散を防ぐ機能が求められる。この観点から中間層に適する結晶構造としては、蛍石構造、希土類-C構造またはパイクロア構造のいずれかの結晶構造が選択される。また、希土類金属の添加によりCeO<sub>2</sub>単層で生じていたクラックの発生が抑えられるため、金属基板上の中間層は単層化が可能になる。

**【0015】**

このとき、Y-123系超電導体結晶のa軸の格子定数3.88Åと上記酸化物結晶格子の間のミスフィットは8%以下となるが、このミスフィットは組成により変動し、可能であれば1%以下であることが望ましい。

**【0016】**

上記の中間層の形成方法としては、パルスレーザー堆積(PLD)法、e-beam蒸着、スパッタリング等の物理蒸着法、化学気相堆積(CVD)等の化学蒸着法、酸

化物自己配向化プロセスであるIBAD (ion -beam assisted deposition) 法、ISD (inclined substrate deposition) 法等の気相プロセスやMOD (metal-organic deposition) 法等の液相プロセスを介した種々の成膜法の使用が可能であるが、製造の容易さ及び製造速度の点からMOD法またはPLD法の使用が好ましい。

#### 【0017】

また、上記の金属基板としては、Ni、Agあるいはこれらの合金等からなる配向金属テープや無配向のNi、Agあるいはこれらの合金等やSUS、ハステロイ、インコネルなどの耐熱合金からなる金属テープを用いることができる。

#### 【0018】

中間層を金属基板上に形成する場合、配向金属テープでは上記中間層の形成法として述べた全ての方法の適用が可能であり、基板自体が配向性もたない無配向金属テープに対しては、IBAD法及びISD法が適用される。上述のように、中間層をMOD法またはPLD法により形成した場合には、金属基板として高配向性の金属基板を用いることが好ましい。

#### 【0019】

上記の中間層上に超電導層を形成する方法としては、パルスレーザー堆積 (PLD) 法、e-beam蒸着等の物理蒸着法、化学気相堆積 (CVD) 等の化学蒸着法等の気相プロセスやトリフルオロ酢酸塩 (TFA)、ナフテン酸塩、オクチル酸塩などを用いたMOD法等の液相プロセスを介した成膜法など様々な方法でその成膜が可能である。

#### 【0020】

本発明における中間層は、クラックの発生を防止することができるため厚膜化が可能であり、上述のRABITS法のように多層構造の中間層を形成する必要がなく、セリウム系酸化物層上に希土類系酸化物超電導層を直接形成することができる。

#### 【0021】

##### 【実施例】

以下本発明の実施例及び比較例について説明する。

#### 【0022】



### 実施例 1

Ce及びCdの0.2mol/Lの各ナフテン酸溶液を用いてCe-Gd混合溶液（Ce/Gd=55/45：mol比）を作成し、この混合溶液を10mm×5mmの大きさの{100}〈001〉配向Ni基板上にスピンコート法により塗布して塗膜を形成した。このときの回転数は3,000rpmであった。この塗膜を施した基板に大気中で200℃×15分間の仮焼熱処理を施し、さらに、Ar-H<sub>2</sub>（2%）の雰囲気中で1,000℃×1時間の焼成を施して中間層を形成した。

#### 【0023】

次いで、上記の中間層の上にトリフルオロ酢酸塩を用いたMOD法（TFA-MOD）によりYBCO（Y-123）超電導層を形成した。

#### 【0024】

超電導層は、Y、Ba及びCuの各元素を所定の比率で含むトリフルオロ酢酸塩の混合溶液を中間層の上に塗布し、水蒸気を含んだ酸素雰囲気中で250℃×15時間の仮焼熱処理を施した後、水蒸気を含んだAr-O<sub>2</sub>（500～1,000ppm）酸素雰囲気中で760～800℃×1～3時間の焼成を施して形成した。

#### 【0025】

以上のようにして形成した中間層の面内配向性及びクラック発生の有無、YBCO成膜後のYBCO層の配向性及びクラック発生の有無、中間層のピーク強度及び臨界電流密度を表1に示した。

#### 【0026】

【表 1】

	組成比 (mol%)					中間層				YBCO 成膜後 (TFA-MOD 法)			
	Ce	Gd	Y	Yb		面内配向性	クラックの有無	YBCOの配向性	クラックの有無	中間層のピーク強度 (CPS)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> )		
実施例	1	55	45			良好	無	良	無	11000	1.3		
	2	70	30			良好	無	良	無	10000	1		
	3	60		40		良好	無	良	無	8000	0.9		
	4	70	25	5		良好	無	良	無	11500	1.2		
比較例	1	100				良好	有	良	有	3000	0.05		
	2		100			良好	無	無	無	500	0		

## 【0027】

## 実施例 2

中間層の原料溶液として、Ce及びYの0.2mol/Lの各ナフテン酸溶液によるCe-Y混合溶液 (Ce/Y=70/30: mol比) を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により、配向Ni基板上に中間層及び超電導層を形成した。結果を同様に表 1 に示した。

## 【0028】

## 実施例 3

中間層の原料溶液として、Ce及びYbの0.2mol/Lの各ナフテン酸溶液によるCe-Yb混合溶液 (Ce/Yb=60/40: mol比) を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により、配向Ni基板上に中間層及び超電導層を形成した。結果を同様に表 1 に示した。

## 【0029】

## 実施例 4

中間層の原料溶液として、Ce、Gd及びYbの0.2mol/Lの各ナフテン酸溶液によるCe-Gd-Yb混合溶液 (Ce/Gd/Yb=70/25/5: mol比) を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により、配向Ni基板上に中間層及び超電導層を形成した。結果を同様に表 1 に示した。

## 【0030】

## 比較例 1

中間層の原料溶液として、Ceの0.2mol/Lのナフテン酸溶液を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により、配向Ni基板上に中間層及び超電導層を形成した。結果を同様に表 1 に示した。

## 【0031】

## 比較例 2

中間層の原料溶液として、Yの0.2mol/Lのナフテン酸溶液を用いた他は、実施例 1 と同様の方法により、配向Ni基板上に中間層及び超電導層を形成した。結果を同様に表 1 に示した。

## 【0032】

## 実施例 5

CeO<sub>2</sub>にGdを添加したCe-Gd-O焼結体 (Ce/Gd=55/45: mol比) をターゲットとして、PLD法により {100} <001> 配向Ni基板上に中間層を成膜した。このときの成膜条件は、波長248nmのKr-Fエキシマレーザーを用い、Ar-H<sub>2</sub> (1~4%) 雰囲気中で基板温度を500~800℃、成膜時の圧力を0.1~500mTorrとした。

## 【0033】

中間層上の超電導層の形成は、実施例1と同様にして行なった。

## 【0034】

以上のようにして形成した中間層の面内配向性及びクラック発生の有無、YBCO成膜後のYBCO層の配向性及びクラック発生の有無、中間層のピーク強度及び臨界電流密度を表2に示した。

## 【0035】

【表 2】

	組成比 (mol%)				中間層		YBCO 成膜後 (TFA-MOD 法)			
	Ce	Gd	Y	Yb	面内配向性	クラックの有無	YBCO の配向性	クラックの有無	中間層のピーク強度 (CPS)	Jc (MA/cm <sup>2</sup> )
実 施 例	5	55	45		良好	無	良	無	13000	1.7
	6	80	20		良好	無	良	無	10000	1.2
	7	55		45	良好	無	良	無	9500	1
	8	70	30		良好	無	良	無	11500	1.5
比 較 例	3	100			良好	有	良	有	5000	0.05
	4		100		良好	無	無	無	500	0

## 【0036】

## 実施例 6

CeO<sub>2</sub>にYを添加したCe-Y-O焼結体 (Ce/Y=80/20: mol比) をターゲットとした他は、実施例 5 と同様の方法により中間層及び超電導層を形成した。

## 【0037】

結果を同様に表 2 に示した。

## 【0038】

## 実施例 7

CeO<sub>2</sub>にYbを添加したCe-Yb-O焼結体 (Ce/Yb=55/45: mol比) をターゲットとした他は、実施例 5 と同様の方法により中間層及び超電導層を形成した。

## 【0039】

結果を同様に表 2 に示した。

## 【0040】

## 実施例 8

CeO<sub>2</sub>にGdを添加したCe-Gd-O焼結体 (Ce/Gd=70/30: mol比) をターゲットとした他は、実施例 5 と同様の方法により中間層及び超電導層を形成した。

## 【0041】

結果を同様に表 2 に示した。

## 【0042】

## 比較例 3

CeO<sub>2</sub>焼結体をターゲットとした他は、実施例 5 と同様の方法により中間層及び超電導層を形成した。

## 【0043】

結果を同様に表 2 に示した。

## 【0044】

## 比較例 4

Y焼結体をターゲットとした他は、実施例 5 と同様の方法により中間層及び超電導層を形成した。

## 【0045】

結果を同様に表 2 に示した。

【0046】

以上の実施例及び比較例の結果から明らかなように、MOD法またはPLD法によりセリウム系酸化物層からなる中間層を形成し、この中間層上にMOD法により希土類系酸化物超電導層を形成した希土類系酸化物超電導体は、中間層にクラックを発生せず、中間層及び超電導層の配向性に優れるとともに、高い $J_c$ 値を示す。これに対して、CeまたはYからなる酸化物層を中間層とした場合には、中間層におけるクラックの発生あるいは超電導層の配向性の低さから、いずれも極めて小さい $J_c$ 値を示す結果となる。

【0047】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の希土類系酸化物超電導体によれば、金属基板上に形成する中間層として、特定の希土類元素を所定量添加したセリウム系酸化物層を用いることにより、中間層におけるクラックの発生を防止することができ、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層を金属基板上に形成することができる。その結果、この中間層上に超電導特性に優れた希土類系酸化物超電導層を形成することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 クラックを発生せず、かつ面内配向度と方位性等の結晶性並びに表面平滑性に優れた中間層の上に超電導層を形成する。

【解決手段】 配向性金属基板の上に、希土類元素の 1 種または 2 種以上を金属含有量で 5 ～ 6 0 mol % を添加したセリウム系酸化物層からなる中間層を MOD 法または PLD 法により形成し、この酸化物層上に MOD 法により希土類系酸化物超電導層を形成することにより、高い臨界電流密度 ( $J_c$ ) を有する希土類系酸化物超電導体を得る。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 2 9 3 6 8
受付番号	5 0 3 0 0 7 5 3 9 1 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 7 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 5 月 7 日
-------	------------------

特願 2003-129368

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[391004481]

1. 変更年月日

1990年12月21日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階

氏 名

財団法人国際超電導産業技術研究センター

特願 2003-129368

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002255]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

氏 名

昭和電線電纜株式会社

特願 2003-129368

出願人履歴情報

識別番号

[000005290]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏名

古河電気工業株式会社